

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-043211

(43)Date of publication of application : 15.02.2000

(51)Int.Cl.

B32B 27/34

B32B 15/08

C08G 73/10

(21)Application number : 10-216893

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 31.07.1998

(72)Inventor : YAMAMOTO TOMOHIKO

UEKIDO TAKESHI

NISHINO TOSHIYUKI

(54) POLYIMIDE FILM IMPROVED IN ADHESION, PRODUCTION THEREOF AND LAMINATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyimide film improved in adhesion while holding the thermal characteristics and electric/electronic characteristics of the polyimide film, a method for producing the same and a laminate.

SOLUTION: A soln. containing polyamic acid obtained from 2,3,3',4'-biphenyltetracarboxylic acid dianhydride and 4,4'-diaminodiphenyl ether is applied to or sprayed on a self-supporting film formed by a casting method of a dope obtained from 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid dianhydride and p-phenylenediamine and containing an imidating catalyst according to circumstances and the coated film is heat-treated to obtain a polyimide film improved in adhesion.

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] To one side or both sides of a free-standing film which were cast and dried, a dope which made an organic polar solvent solution of a polyimide precursor which uses 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride and p-phenylene diamine as the main ingredients, respectively contain an imide-ized catalyst by a case to a base material. A polyimide film in which an adhesive property which completes heat-treatment spreading or after carrying out a spray was improved in an organic polar solvent solution containing polyamic acid obtained from 2,3,3',4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride and 4,4'-diamino diphenyl ether.

[Claim 2] An improved polyimide film of the adhesive property according to claim 1 whose layer thickness of polyimide obtained from 2,3,3',4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride and 4,4'-diamino diphenyl ether is 0.1 - 1.0 micrometer.

[Claim 3] 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride and p-phenylene diamine in an organic polar solvent solution of a polyimide precursor used as the main ingredients, respectively by a case. To one side or both sides of a film which are surface states equivalent to a free-standing film or it which was cast and dried to a base material, a dope which made an imide-ized catalyst contain. A process of an improved polyimide film of an adhesive property which completes heat-treatment after applying or spraying an organic polar solvent solution containing polyamic acid obtained from 2,3,3',4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride and 4,4'-diamino diphenyl ether.

[Claim 4] A layered product which laminates a metallic foil via heat-resistant adhesives to one side of an improved polyimide film of the adhesive property according to claim 1, or a double-sided adhesive improvement side.

[Claim 5] The multilayer substrate layered product according to claim 6 whose heat-resistant adhesives are thermoplastic polyimide adhesives.

[Claim 6] A layered product which provided a metal thin layer, subsequently plated metal to one side of an improved polyimide film of the adhesive property according to claim 1, or a double-sided adhesive improvement side, and provided a metal layer in it by vacuum deposition or sputtering process.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]The mechanical properties which the polyimide film in which this invention uses 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride and p-phenylene diamine as the main ingredients, respectively has. It is related with the polyimide film which improved the adhesive property of the film surface, its process, and the layered product using it, without spoiling most of a thermal property, and the electrical and electric equipment and electronic character.

[0002]

[Description of the Prior Art]Since a thermal property and electric nature are excellent, the aromatic polyimide Plastic solid, for example, an aromatic polyimide film, is widely used for the use of electronic equipment, such as a camera, a personal computer, and a liquid crystal display.

[0003]However, with the adhesives by which normal use is carried out, big adhesive strength is not obtained or sputtering and the problem of peel strength that a large layered product is not obtained even if metal deposition tends to be carried out and it is going to provide metal layers, such as copper, are in an aromatic polyimide film. For this reason, the surface treatment method of the polyimide film by plasma discharge processing is proposed like a description in JP,59-86634,A and JP,H2-134241,A each gazette.

[0004]However, the modified polyimide film obtained by this method. Although the thermal property of an aromatic polyimide film, and the electrical and electric equipment and electronic character do not deteriorate, a tail end process insufficient [ an adhesive improvement ] and complicated again is needed, and since productivity is low, there can be adhesives which cannot be used or it is difficult to satisfy the needs of low-cost-izing, and a high throughput and highly-precise-izing.

[0005]It is wet process (after processing in the solution of a base) about the surface of a polyimide film like the description to JP,H7-68391,B. Imide-ize the polyamide acid which was changed into polyamide acid, was carried out in this way, and was generated by processing in the solution of acid at low temperature (150 to 250 \*\*), and an amorphous polyimide layer is formed. After laminating other substrates, the method of carrying out heating-at-high-temperature processing at not less than 400 \*\*, and making crystalline polyimide recrystallize amorphous polyimide is proposed.

[0006]However, it is unknown in whether this method is applicable to other polyimide also as application being possible about polyimide (PMDA-ODA) of pyromellitic dianhydride and 1,4-diamino diphenyl ether which are concretely indicated by the above-mentioned gazette.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The purpose of this invention is to provide the good polyimide film of an adhesive property, sputtering nature, or metal deposition nature, its process, and its layered product, with the characteristic of an aromatic polyimide film held.

[0008]

[Means for Solving the Problem]Namely, this invention, To one side or both sides of a free-standing film which were cast and dried, a dope which made an organic polar solvent solution of a polyimide precursor which uses 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride and p-phenylene

diamine as the main ingredients, respectively contain an imide-ized catalyst by a case to a base material. An organic polar solvent solution containing polyamic acid obtained from 2,3,3',4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride and 4,4'-diamino diphenyl ether is related with an improved polyimide film of an adhesive property which completes heat-treatment, spreading or after carrying out a spray.

[0009] This invention, To one side or both sides of a free-standing film which were cast and dried, a dope which made an organic polar solvent solution of a polyimide precursor which uses 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride and p-phenylene diamine as the main ingredients, respectively contain an imide-ized catalyst by a case to a base material. An organic polar solvent solution containing polyamic acid obtained from 2,3,3',4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride and 4,4'-diamino diphenyl ether is related with a process of an improved polyimide film of an adhesive property which completes heat-treatment, spreading or after carrying out a spray.

[0010] This invention to one side of an improved polyimide film of the above-mentioned adhesive property or a double-sided adhesive improvement side. It is related with a layered product which provided a metal thin layer, subsequently plated metal to one side of a layered product which laminates a metallic foil via heat-resistant adhesives, and an improved polyimide film of the above-mentioned adhesive property, or a double-sided adhesive improvement side, and provided a metal layer in it by vacuum deposition or sputtering process.

[0011] Polyimide of a base of this invention uses 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride and p-phenylene diamine as the main ingredients, respectively. In addition to the two aforementioned ingredients, as polyimide of copolymerization or a blend system, Other aromatic tetracarboxylic dianhydride other than 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride. For example, polyimide of three component systems which use other aromatic diamine other than p-phenylene diamine, for example, 4,4'-diamino diphenyl ether, or four component systems can also use pyromellitic dianhydride and 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride.

[0012] Composition of polyimide of the aforementioned base abbreviation equimolar of the aforementioned aromatic tetracarboxylic dianhydride and aromatic diamine in an organic solvent Random polymerization, After compounding block polymerization or two or more kinds of polyamic acid with one of beforehand superfluous ingredients and mixing each polyamic acid solution, it is attained by any method of mixing under a reaction condition.

[0013] Polyimide for surface treatment in this invention uses 2,3,3',4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride and 4,4'-diamino diphenyl ether as the main ingredients, respectively. In addition to the two aforementioned ingredients, as polyimide of copolymerization or a blend system (it blends in the state of polyamic acid). Other aromatic tetracarboxylic dianhydride other than 2,3,3',4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride. For example, pyromellitic dianhydride, 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride, and 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride. Aromatic diamine of Oshi other than 4,4'-diamino diphenyl ether, For example, p-phenylene diamine, 1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene, Polyimide of three component systems which use 1,3-bis(3-aminophenoxy)benzene, 4,4'-bis(4-aminophenoxy)diphenylsulfone, 2,2-bis(4-aminophenoxy phenyl)propane, etc., or four component systems can also be used. A part of these aromatic diamine may be replaced by a diamino (poly) siloxane.

[0014] As polyimide for surface treatment of this invention, Polyimide manufactured from aromatic tetracarboxylic dianhydride whose rate of 2,3,3',4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride is more than 50 mol %, and aromatic diamine whose 4,4'-diamino diphenyl ether is more than 50 mol % is preferred. The molecule amine end may close polyimide for the aforementioned surface treatment by a dicarboxylic anhydride, for example, phthalic anhydride, hexahydro phthalic anhydride, a succinic anhydride, etc.

[0015] A multilayer polyimide film which is an improved polyimide film of the adhesive property of this invention, It faces laminating polyimide for surface treatment to a polyimide film of a base, After applying thinly coating liquid which consists of an organic solvent solution of polyamic acid of a free-standing Plastic solid used as a precursor of a polyimide film of a base which gives polyimide for surface treatment in part at least, it is suitably manufactured by completing heat-treatment.

[0016]In an aforementioned method, a free-standing film used as a polyimide film for bases, After adding an imide-ized catalyst to an organic solvent solution of polyamic acid which gives the aforementioned polyimide for bases suitably, Flow casting spreading is carried out on base materials (for example, a glass plate, a stainless steel board, a stainless steel belt, etc.), and for [ 5 to 60 minutes ] grade heating is carried out, and it is manufactured by a grade used as free-standing (a stage in front of the usual cure process is meant), for example, 100 to 180 \*\*. As a polyamic acid solution for said polyimide for bases, that whose polymer concentration is about 8 to 25 % of the weight is preferred. An organic \*\*\*\* compound and an inorganic particle filler of an initial complement may be added to this polyamic acid solution.

[0017]As the aforementioned imide-ized catalyst, substitution or an unsubstituted nitrogen-containing heterocyclic compound, N-oxide compound, substitution, or an unsubstituted amino acid compound of this nitrogen-containing heterocyclic compound, An aromatic hydrocarbon compound or an aromatic heterocycle-like compound which has hydroxyl is mentioned, Especially 1,2-dimethylimidazole, N-methylimidazole, N-benzyl-2-methylimidazole, Low-grade alkyl imidazole, such as 2-methylimidazole, 2-ethyl-4-imidazole, and 5-methylbenzimidazol, Benzimidazole, such as N-benzyl-2-methylimidazole. Substitution pyridine, such as an isoquinoline, 3,5-lutidine, 3,4-lutidine, 2,5-lutidine, 2,4-lutidine, and 4-n-propylpyridine, etc. can be used conveniently. As for the amount of this imide-ized catalyst used, it is preferred to an amic-acid unit of polyamide acid the 0.01 to double equivalent and that it is a 0.02 to 1 time equivalent grade especially. By using this imide-ized catalyst, since physical properties especially elongation, and tear strength propagating of a polyimide film obtained are improved, it is desirable.

[0018]Coating liquid which gives polyimide for surface treatment in an aforementioned method in a stage of a free-standing Plastic solid used as a precursor of a polyimide film for bases (spray liquid is included), After converting suitably a polyamic acid solution of polyimide for surface treatment by dry membrane and applying it to a thickness of about 0.1 – 1.0 micrometer thinly suitably, it heat-treats and desiccation and to imide-ize are required. Even if it applies or sprays coating liquid for polyimide for surface treatment on a polyimide film (polyimide presentation of a base) produced by once heat-treating, a polyimide film for bases and a polyimide layer for surface treatment cannot unify, and the heat-treated film cannot attain the purpose. When it once heat-treats, therefore, the Al Cal solution etc. once hydrolyze a film surface (further acid treatment [ If required ]), Coating liquid (spray liquid is included) which gives polyimide for surface treatment, and after changing the surface into an amic acid state, and applying thinly a polyamic acid solution of polyimide for surface treatment suitably, it heat-treats and desiccation and imide-izing are also possible.

[0019]It is required to use polyimide which uses the aforementioned 2,3,3',4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride and 4,4'-diamino diphenyl ether as the main ingredients as polyimide for surface treatment in this invention. There is no white blush mark in the surface which is easy to produce when using an imide-ized catalyst by this substantially, and an adhesive good multilayer polyimide film can be obtained.

[0020]As for coating liquid or spray liquid containing the aforementioned polyimide precursor for surface treatment (or polyimide), it is preferred that polymer concentration of an organic solvent solution is about 0.1 to 10 % of the weight. A publicly known additive agent, for example, an inorganic particle filler of an initial complement, may be added to coating liquid in itself. What is necessary is just to choose a kind and quantity of this additive agent suitably according to a use. Thinly, especially suitably, thickness of an amorphous polyimide layer the aforementioned coating liquid 0.1 to 1 micrometer so that it may be set to about 0.2 – 1 micrometer, heat-treating, after applying or spraying thinly with dip coating, screen-stencil, a curtain roll, a reverse roll, a photogravure coating machine, a spray, etc. — desiccation — and it imide-izes.

[0021]As an organic solvent for precursor manufacture of an object for precursor manufacture of the aforementioned polyimide for bases, and polyimide for surface treatment, N-methyl-2-pyrrolidone, N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, a N,N-diethylacetamide, etc. are mentioned. These organic solvents may be used independently and may use two or more sorts together. An organic solvent for polyimide precursor manufacture for bases and an organic

solvent for polyimide production for surface treatment may differ respectively, or may be the same.

[0022]As for the aforementioned heat treatment, in an aforementioned method, it is preferred at temperature more than glass transition temperature of crystalline polyimide temperature of 500 \*\* or less and to heat and heat-treat to a maximum temperature of 350 to 500 \*\* especially. It is preferred to carry out multi stage heating about 0.5 to 30 minutes at 400 to 500 \*\* subsequently about 1 to 30 minutes by 100 to 250 \*\* especially.

[0023]According to an aforementioned method, a multilayer polyimide film which a polyimide layer for bases and a polyimide thin layer for surface treatment unified can be obtained. An improved polyimide film of the adhesive property of this invention does not almost have spoiling the characteristic of polyimide for bases, and an adhesive property is improved substantially. When thickness of a surface treatment polyimide layer is 0.1 to 1 micrometer, thickness of a polyimide layer for bases by ten to 100 m especially a multilayer polyimide film, In tensile strength, 30-100kg/mm<sup>2</sup> and an elastic modulus 600-1200kg/mm<sup>2</sup>, 30-100% and water absorption (23 \*\* and 24 hours after underwater immersion) is [ a coefficient of thermal expansion (23 to 300 \*\*, TD, and MD) of elongation ] 0.5-2.5x10<sup>-5</sup>cm/cm/\*\* 1.5% or less.

[0024]For this reason, an improved polyimide film of the adhesive property of this invention can be used conveniently for objects for base films, such as the laminating method metal tension board and a sputtering technique metal tension board, or the base films of a metal deposition film. As a method of manufacturing the aforementioned metallic foil layered product, a publicly known method, for example, a method given in a "printed circuit technical manual" (Nikkan Kogyo Shimbun, 1993) etc., is applied suitably.

[0025]

[Example]Hereafter, working example and a comparative example explain this invention still in detail.

[0026]The raw material dope for working example 1 (production of multilayer polyimide film) crystallinity polyimide [3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride / p-phenylene diamine, 18% of the weight of polyamic-acid concentration, an organic solvent: Dimethylacetamide In the solution obtained on conditions. After having added 1,2-dimethylimidazole of the equivalent 0.05 time to polyamic acid, carrying out flow casting spreading of preparation] on the stainless steel board and drying for 12 minutes at 135 \*\*, it exfoliated from the stainless steel board and the free-standing film whose solvent content is about 32 % of the weight was obtained. The polyamic acid solution for surface treatment polyimide separately prepared on this film [2,3,3',4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride / 1,4-diamino diphenyl ether, 3% of the weight of polyamic-acid concentration, an organic solvent: Dimethylacetamide Preparation] is thinly applied on conditions, It heat-treated in 2 minutes at 200 \*\*, and heat-treated for 2 minutes at 450 \*\* for 2 minutes at 250 \*\*, and the two-layer polyimide film (the whole thickness is 25 micrometers) which a surface treatment polyimide layer (about 0.35 micrometer) covers thinly on the surface (laminating) was created. This two-layer polyimide film had the uniform surface, and its transparency was also good. And this two-layer polyimide film is improved as a surface adhesive property shows below, with the low coefficient of linear expansion, the rate of high elasticity, and high intensity held which are the features of the polyimide film of a base.

[0027](Production of the copper foil laminate film using adhesives) electrolytic copper foil (the Mitsui Mining and Smelting Co., Ltd. make.) 3 EC-III, Rz = it applied so that the thickness after drying epoxy adhesive by Toray Industries, Inc. (TE-5701) to 7 micrometers might be set to 7 micrometers, and it piled up with the refining side of the two-layer film after desiccation for 10 minutes at 130 \*\*, and was stuck by pressure for 5 minutes at 180 \*\* with the pressure of 1kg [ /cm ]<sup>2</sup>. It heat-treated for 60 minutes in 180 \*\* hot wind oven after that, and the copper foil laminate film was obtained. It was 1.5 kgf/cm when this peel strength (T exfoliation, 25 \*\*) was measured.

[0028](Production of the copper-clad film by a sputtering technique) Copper was provided in the surface treatment polyimide layer side of the two-layer film with the conventional method, it provided in a thickness of 1 micrometer by the sputtering technique, and the copper-clad film by

a sputtering technique was produced. The crosscut exfoliation evaluation 1 hour after water boiling of the copper-clad film by this sputtering technique is 100/100, and exfoliation was not accepted at all.

[0029]The copper foil laminate film using adhesives was produced on the same conditions as the above using the polyimide film (the Ube Industries [ , Ltd. ] make, \*\*-\*\* REXX 25S: 25 micrometers in thickness) of comparative example 1 marketing. It was 0.6 kgf/cm when the peel strength (T exfoliation, 25 \*\*) of this copper foil laminate film was measured.

[0030]The copper-clad film by a sputtering technique was produced on the same conditions as working example 1 using the polyimide film (25 micrometers in thickness) of the above-mentioned marketing. The crosscut exfoliation evaluation 1 hour after water boiling of the copper-clad film by this sputtering technique is 0/100, and copper exfoliated over the whole surface.

[0031]the coating thickness of the polyamic acid solution for working example 2-5 (production of two-layer or three-layer polyimide film) surface-treatment amorphous polyimide --- having changed (working example 2-5) --- it applied to both sides --- others (working example 6) --- it carrying out like working example 1 and, The thickness of the surface treatment polyimide layer obtained 2 -3-layer polyimide film also with the uniform surface and good transparency at 0.2 micrometer (working example 2), 0.4 micrometer (working example 3), 0.55 micrometer (working example 4), and 0.3 micrometer each (both sides) (working example 5). This 2 -3-layer polyimide film is improved as a surface adhesive property shows below, with the low coefficient of linear expansion, the rate of high elasticity, and high intensity held which are the features of the polyimide film of a base.

[0032]The electrolytic-copper-foil laminate film used this 2 -3-layer polyimide film, and also using adhesives like working example 1 and the copper-clad film by a sputtering technique were produced, and the good result was obtained. Each peel strength (T exfoliation, 25 \*\*) of the electrolytic-copper-foil laminate film using these adhesives is 2.0-2.3 kgf/cm.

The crosscut exfoliation evaluation 1 hour after water boiling of the copper-clad film by a sputtering technique is 100/100, and exfoliation was not accepted at all.

[0033]As a polyamic acid solution for comparative example 2 surface-treatment polyimide, used the 3-% of the weight polyamic acid solution of 2,3,3',4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride / 1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene, and also it is made to be the same as that of working example 1. The two-layer polyimide film whose transparency whose surface is uneven and is not good was obtained.

[0034]

[Effect of the Invention]That is, the improved polyimide film of the adhesive property of this invention has an adhesive property, sputtering nature, and good metal deposition nature, with the characteristic of an aromatic polyimide film held.

[0035]According to the method of this invention, an adhesive property, sputtering nature, and metal deposition nature can obtain a good polyimide film, holding the characteristic of the aromatic polyimide film of a base moreover by easy operation.

[0036]The layered product of this invention is laminated with adhesive strength with big polyimide film and metal layer of a base.

---

[Translation done.]

(10) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-43211

(P2000-43211A)

(43) 公開日 平成12年2月15日 (2000.2.15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマト* (参考)
B 3 2 B 27/34		B 3 2 B 27/34	4 F 1 0 0
15/08		15/08	R 4 J 0 4 3
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-216893

(22) 出願日 平成10年7月31日 (1998.7.31)

(71) 出願人 000000208

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72) 発明者 山本 智彦

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部  
興産株式会社宇部ケミカル工場内

(72) 発明者 上木 戸 健

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部  
興産株式会社宇部ケミカル工場内

(72) 発明者 西野 敏之

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部  
興産株式会社宇部ケミカル工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着性の改良されたポリイミドフィルム、その製法および積層体

## (57) 【要約】

【課題】 ポリイミドフィルムの熱的特性、電気・電子的特性を保持したままで、接着性を改良したポリイミドフィルム、製法および積層体を提供する。

【解決手段】 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と p - フェニレンジアミンとから得られた場合によりイミド化触媒を含むド - プの流延法による自己支持性フィルムに、2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と 4, 4' - ジアミノジフェニルエ - テルとから得られるポリアミック酸を含む溶液を塗布または粉砕した後、加熱処理した接着性の改良されたポリイミドフィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と p - フェニレンジアミンとをそれぞれ主成分とするポリイミド前駆体の有機極性溶媒溶液に場合によりイミド化触媒を含有させたド - プを支持体に流延・乾燥した自己支持性フィルムの片面または両面に、2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と 4, 4' - ジアミノジフェニルエ - テルとから得られるポリアミク酸を含む有機極性溶媒溶液を塗布または粉塵した後、加熱処理を完了してなる接着性の改良されたポリイミドフィルム。

【請求項2】 2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と 4, 4' - ジアミノジフェニルエ - テルとから得られるポリイミドの層の厚さが 0.1 - 1.0 μm である請求項1に記載の接着性の改良されたポリイミドフィルム。

【請求項3】 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と p - フェニレンジアミンとをそれぞれ主成分とするポリイミド前駆体の有機極性溶媒溶液に場合によりイミド化触媒を含有させたド - プを支持体に流延・乾燥した自己支持性フィルムまたはそれと同等の表面状態であるフィルムの片面または両面に、2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と 4, 4' - ジアミノジフェニルエ - テルとから得られるポリアミク酸を含む有機極性溶媒溶液を塗布または噴霧した後、加熱処理を完了する接着性の改良されたポリイミドフィルムの製法。

【請求項4】 請求項1に記載の接着性の改良されたポリイミドフィルムの片面または両面の接着性改良面に、耐熱性接着剤を介して金属箔を積層してなる積層体。

【請求項5】 耐熱性接着剤が熱可塑性ポリイミド接着剤である請求項6に記載の多層基板積層体。

【請求項6】 請求項1に記載の接着性の改良されたポリイミドフィルムの片面または両面の接着性改良面に、蒸着法またはスパッタリング法などによって金属層を設け、次いで金属をメッキして金属層を設けた積層体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と p - フェニレンジアミンとをそれぞれ主成分とするポリイミドフィルムの有する機械的性質、熱的性質及び電気・電子的性質を殆ど損なうことなく、フィルム表面の接着性を改良したポリイミドフィルム、その製法およびそれを用いた積層体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 芳香族ポリイミド成形体、例えば芳香族ポリイミドフィルムは、熱的性質及び電気的性質が優れているため、カメラ、パソコン、液晶ディスプレイなどの電子機器類への用途に広く使用されている。

【0003】 しかし、芳香族ポリイミドフィルムの中には、通常使用される接着剤では大きな接着強度が得られないとか、スパッタリングや金属蒸着して銅などの金属層を設けようとしても剥離強度の大きい積層体が得られないという問題がある。このため、特開昭59-86634号、特開平2-134241号各公報に記載のように、プラズマ放電処理によるポリイミドフィルムの表面改質法が提案されている。

【0004】 しかし、この方法によって得られる改質ポリイミドフィルムは、芳香族ポリイミドフィルムの熱的性質及び電気・電子的性質は低下しないものの、接着性の改良が不十分でありまた複雑な後処理工程を必要とし生産性が低いため、使用できない接着剤があったり、低コスト化、高生産性や高精度化の二 - スに対応できにくくなっている。

【0005】 さらに、特公平7-68391号公報に記載のように、ポリイミドフィルムの表面を湿式法（塩基の水溶液で処理後、酸の水溶液で処理）によってポリアミド酸に変換し、このようにして生成したポリアミド酸を低温（150 - 250℃）でイミド化して非晶質ポリイミド層を形成し、他の基材を積層した後400℃以上に高温加熱処理して非晶質ポリイミドを結晶性ポリイミドに再結晶させる方法が提案されている。

【0006】 しかし、この方法は上記公報に具体的に開示されているピロメリット酸二無水物と 1, 4 - ジアミノジフェニルエ - テルとのポリイミド（PMDA - OD A）については適用可能としても、他のポリイミドについて適用可能が不明である。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 この発明の目的は、芳香族ポリイミドフィルムの特性を保持したまま、接着性、スパッタリング性や金属蒸着性の良好なポリイミドフィルム、その製法およびその積層体を提供することである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 すなわち、この発明は、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と p - フェニレンジアミンとをそれぞれ主成分とするポリイミド前駆体の有機極性溶媒溶液に場合によりイミド化触媒を含有させたド - プを支持体に流延・乾燥した自己支持性フィルムの片面または両面に、2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と 4, 4' - ジアミノジフェニルエ - テルとから得られるポリアミク酸を含む有機極性溶媒溶液を塗布または粉塵した後、加熱処理を完了してなる接着性の改良されたポリイミドフィルムに関する。

【0009】 また、この発明は、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と p - フェニレンジアミンとをそれぞれ主成分とするポリイミド前駆体の有機極性溶媒溶液に場合によりイミド化触媒を含有させ

たド-ブを支持体に流延・乾燥した自己支持性フィルム  
の片面または両面に、2, 3, 3', 4'-ビフェニル  
テトラカルボン酸二無水物と4, 4'-ジアミノジフェ  
ニルエ-テルとから得られるポリアミック酸を含む有機  
極性溶媒溶液を塗布または粉霧した後、加熱処理を完了  
する接着性の改良されたポリイミドフィルムの製法に関  
する。

【0010】また、この発明は、上記の接着性の改良さ  
れたポリイミドフィルムの片面または両面の接着性改良  
面に、耐熱性接着剤を介して金属箔を積層してなる積層  
体、また、上記の接着性の改良されたポリイミドフィル  
ムの片面または両面の接着性改良面に、蒸着法またはス  
パッタリング法などによって金属薄膜を設け、次いで金  
属をメッキして金属層を設けた積層体に関する。

【0011】この発明のベ-スのポリイミドは3,  
3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物  
とp-フェニレンジアミンとをそれぞれ主成分とする。  
前記の2成分以外に、共重合あるいはブレンド系のポリ  
イミドとして、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラ  
カルボン酸二無水物以外の他の芳香族テトラカルボン酸  
二無水物、例えばピロメリット酸二無水物、3, 3',  
4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物  
を、p-フェニレンジアミン以外の他の芳香族ジアミ  
ン、例えば4, 4'-ジアミノジフェニルエ-テルを使  
用した3成分系あるいは4成分系のポリイミドも使用で  
きる。

【0012】前記のベ-スのポリイミドの合成は、有機  
溶媒中で前記の芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香  
族ジアミンとの略等モルをランダム重合、ブロック重  
合、あるいは予めどちらかの成分が過剰である2種類以  
上のポリアミック酸を合成しておき各ポリアミック酸溶  
液を一緒にした後反応条件下で混合する、いずれの方法  
によっても達成される。

【0013】この発明における表面改質用ポリイミド  
は、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸  
二無水物と4, 4'-ジアミノジフェニルエ-テルとを  
それぞれ主成分とする。前記の2成分以外に、共重合あ  
るいはブレンド系(ポリアミック酸の状態ではブレンドす  
る)のポリイミドとして、2, 3, 3', 4'-ビフェ  
ニルテトラカルボン酸二無水物以外の他の芳香族テトラ  
カルボン酸二無水物、例えばピロメリット酸二無水物、  
3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無  
水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカル  
ボン酸二無水物と、4, 4'-ジアミノジフェニルエ-  
テル以外の他の芳香族ジアミン、例えばp-フェニレン  
ジアミン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベン  
ゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼ  
ン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェ  
ニルスルホン、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェ  
ニル)プロパンなどを使用した3成分系あるいは4成

分系のポリイミドも使用できる。これらの芳香族ジアミ  
ンの一部をジアミノ(ポリ)シロキサンで置き換えても  
よい。

【0014】この発明の表面改質用ポリイミドとして  
は、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸  
二無水物の割合が50モル%以上である芳香族テトラカ  
ルボン酸二無水物と4, 4'-ジアミノジフェニルエ-  
テルが50モル%以上である芳香族ジアミンとから製造  
されるポリイミドが好適である。前記の表面改質用のポ  
リイミドは、その分子アミン末端がジカルボン酸無水  
物、例えば無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、  
無水コハク酸などで封止したものであってもよい。

【0015】この発明の接着性の改良されたポリイミド  
フィルムである多層ポリイミドフィルムは、ベ-スのポ  
リイミドフィルムに表面改質用ポリイミドを積層するに  
際して、ベ-スのポリイミドフィルムの前駆体となる自  
己支持性成形体の少なくとも一部に、表面改質用ポリイ  
ミドを与えるポリアミック酸の有機溶媒溶液からなる塗  
布液を薄く塗布した後、加熱処理を完了することによっ  
て好適に製造される。

【0016】前記の方法において、ベ-ス用ポリイミド  
フィルムとなる自己支持性フィルムは、好適には前記の  
ベ-ス用ポリイミドを与えるポリアミック酸の有機溶媒  
溶液にイミド化触媒を加えた後、支持体(例えばガラス  
板、ステンレス基板、ステンレスベルトなど)上に流延  
塗布し、自己支持性となる程度(通常のキュア工程前の  
段階を意味する)、例えば100-180℃で5-60  
分間程度加熱して製造される。前記ベ-ス用ポリイミド  
用のポリアミック酸溶液としては、ポリマ-濃度が8-  
25重量%程度であるものが好ましい。このポリアミッ  
ク酸溶液には、有機りん化合物や必要量の無機微粒子充  
填材を加えてもよい。

【0017】前記のイミド化触媒としては、置換もしく  
は非置換の含窒素複素環化合物、該含窒素複素環化合  
物のN-オキシド化合物、置換もしくは非置換のアミノ酸  
化合物、ヒドロキシル基を有する芳香族炭化水素化合物  
または芳香族複素環状化合物が挙げられ、特に1, 2-  
ジメチルイミダゾ-ル、N-メチルイミダゾ-ル、N-  
ベンジル-2-メチルイミダゾ-ル、2-メチルイミダ  
ゾ-ル、2-エチル-4-イミダゾ-ル、5-メチルベ  
ンズイミダゾ-ルなどの低級アルキルイミダゾ-ル、N-  
ベンジル-2-メチルイミダゾ-ルなどのベンズイミ  
ダゾ-ル、イソキノリン、3, 5-ジメチルピリジン、  
3, 4-ジメチルピリジン、2, 5-ジメチルピリジ  
ン、2, 4-ジメチルピリジン、4-n-プロピルピリ  
ジンなどの置換ピリジンなどを好適に使用することがで  
きる。このイミド化触媒の使用量は、ポリアミド酸のア  
ミド酸単位に対して0.01-2倍当量、特に0.02-  
1倍当量程度であることが好ましい。このイミド化触  
媒を使用することによって、得られるポリイミドフィル

ムの物性、特に伸びや端裂抵抗が改良されるので好ましい。

【0018】前記の方法において、ベ-ス用ポリイミドフィルムの前駆体となる自己支持性成形体の段階で表面改質用ポリイミドを与える塗布液（噴霧液を含む）、好適には表面改質用ポリイミドのポリアミック酸溶液を薄く、好適には乾燥膜で換算して0.1-1.0 $\mu$ m程度の厚さに塗布した後、熱処理して乾燥およびイミド化することが必要である。一旦加熱処理して得られるポリイミドフィルム（ベ-スのポリイミド組成）に表面改質用ポリイミド用の塗布液を塗布または噴霧しても、加熱処理したフィルムはベ-ス用ポリイミドフィルムと表面改質用ポリイミド層とが一体化せず、目的を達成することができない。一旦加熱処理した場合には、アルカリ溶液などによって一旦フィルム表面を加水分解（必要であれば更に、酸処理）して、表面をアミック酸状態にしたのち、表面改質用ポリイミドを与える塗布液（噴霧液を含む）、好適には表面改質用ポリイミドのポリアミック酸溶液を薄く塗布した後、熱処理して乾燥およびイミド化することも可能である。

【0019】この発明において、表面改質用ポリイミドとして前記の2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとを主成分とするポリイミドを使用することが必要であり、これによってイミド化触媒を使用する際に生じやすい表面での白化が実質的になく、接着性の良好な多層ポリイミドフィルムを得ることができるのである。

【0020】前記の表面改質用ポリイミド前駆体（またはポリイミド）を含む塗布液または噴霧液は、有機溶媒溶液のポリマ-濃度が0.1-10重量%程度であることが好ましい。また、塗布液にはそれ自体公知の添加剤、例えば必要量の無機微粒子充填材を加えてもよい。この添加剤の種類と量は、用途に応じて適宜選択すればよい。前記の塗布液を薄く、好適には非晶性ポリイミド層の厚みが0.1-1 $\mu$ m、特に0.2-1 $\mu$ m程度となるように、浸漬塗布やスクリーン印刷、カ-テンロール、リバ-スロール、グラビアコ-ター、スプレ-等によって薄く塗布または噴霧した後、熱処理して乾燥およびイミド化する。

【0021】前記のベ-ス用ポリイミドの前駆体製造用および表面改質用ポリイミドの前駆体製造用の有機溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミドなどが挙げられる。これらの有機溶媒は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。ベ-ス用ポリイミド前駆体製造用の有機溶媒と表面改質用ポリイミド製造用の有機溶媒とは各々異なっても同一でもよい。

【0022】前記の方法において、前記の熱処理は結晶性ポリイミドのガラス転移温度以上の温度で500℃以

下の温度、特に350-500℃の最高温度まで加熱して熱処理することが好ましい。特に100-250℃で1-30分程度、次いで400-500℃で0.5-30分程度、多段加熱することが好ましい。

【0023】前記の方法によれば、ベ-ス用ポリイミド層と表面改質用ポリイミド層とが一体化した多層ポリイミドフィルムを得ることができるのである。この発明の接着性の改良されたポリイミドフィルムは、ベ-ス用ポリイミドの特性を損なうことがほとんどなく接着性が大幅に改善されている。特に、ベ-ス用ポリイミド層の厚みが10-100 $\mu$ mで、表面改質ポリイミド層の厚みが0.1-1 $\mu$ mである場合、多層ポリイミドフィルムは、引張強度が30-100kg/mm<sup>2</sup>、弾性率が600-1200kg/mm<sup>2</sup>、伸びが30-100%、吸水率（23℃、水中浸漬24時間後）が1.5%以下、熱膨張係数（23-300℃、TD、MDとも）が0.5-2.5 $\times 10^{-5}$ cm/cm/℃である。

【0024】このため、この発明の接着性の改良されたポリイミドフィルムは、ラミネ-ト法金属張り板やスパッタ法金属張り板等のベ-スフィルム用、あるいは金属蒸着フィルムのベ-スフィルム用に好適に使用することができる。前記の金属箔積層体を製造する方法としては、公知の方法、例えば「プリント回路技術便覧」（日刊工業新聞社、1993年）等に記載の方法が好適に適用される。

【0025】

【実施例】以下、この発明を実施例および比較例によりさらに詳細に説明する。

【0026】実施例1

（多層ポリイミドフィルムの作製）結晶性ポリイミド用の原料ト-プ（3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物/p-フェニレンジアミン、18重量%のポリアミック酸濃度、有機溶媒：ジメチルアセトアミドの条件で得た溶液に、ポリアミック酸に対して0.05倍当量の1, 2-ジメチルイミダゾ-ルを添加して調製）をステンレス基板上に流延塗布し、135℃で12分間乾燥した後、ステンレス基板より剥離して、溶媒含有率が約32重量%の自己支持性フィルムを得た。このフィルムに、別途調製した表面改質ポリイミド用のポリアミック酸溶液（2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物/1, 4-ジアミノジフェニルエ-テル、3重量%のポリアミック酸濃度、有機溶媒：ジメチルアセトアミドの条件で調製）を薄く塗布し、200℃で2分間、250℃で2分間、450℃で2分間熱処理し、表面に薄く表面改質ポリイミド層（約0.35 $\mu$ m）が被って（積層して）なる2層ポリイミドフィルム（全体の厚みは25 $\mu$ m）を作成した。この2層ポリイミドフィルムは表面が均一であり、透明性も良好であった。しかも、この2層ポリイミドフィルムは、ベ-スのポリイミドフィルムの特長である低線膨

張係数、高弾性率、高強度を保持したままで表面接着性が次に示すように改良されている。

【0027】(接着剤を用いた銅箔ラミネートフィルムの作製) 電解銅箔(三井金属鉱業株式会社製、3EC-111、 $R_z = 7\mu\text{m}$ )に東レ株式会社製エポキシ系接着剤(TE-5701)を乾燥後の厚みが $7\mu\text{m}$ となるように塗布し、 $130^\circ\text{C}$ で10分間乾燥後、2層フィルムの改質面と重ね合わせ、 $1\text{Kg}/\text{cm}^2$ の圧力で $180^\circ\text{C}$ にて5分間圧着した。その後 $180^\circ\text{C}$ の熱風オーブン中で60分間熱処理して銅箔ラミネートフィルムを得た。このピール強度(T剥離、 $25^\circ\text{C}$ )を測定したところ、 $1.5\text{kgf}/\text{cm}$ であった。

【0028】(スパッタ法による銅張りフィルムの作製) 2層フィルムの表面改質ポリイミド層面に銅を常法によりスパッタ法により $1\mu\text{m}$ の厚みに設けて、スパッタ法による銅張りフィルムを作製した。このスパッタ法による銅張りフィルムの水煮沸1時間後のクロスカット剥離評価は、 $100/100$ であり剥離は全く認められなかった。

#### 【0029】比較例1

市販のポリイミドフィルム(宇部興産株式会社製、ユビレックス25S:厚み $25\mu\text{m}$ )を用い、前記と同じ条件で接着剤を用いた銅箔ラミネートフィルムを作製した。この銅箔ラミネートフィルムのピール強度(T剥離、 $25^\circ\text{C}$ )を測定したところ、 $0.6\text{kgf}/\text{cm}$ であった。

【0030】また、上記の市販のポリイミドフィルム(厚み $25\mu\text{m}$ )を用い、実施例1と同じ条件でスパッタ法による銅張りフィルムを作製した。このスパッタ法による銅張りフィルムの水煮沸1時間後のクロスカット剥離評価は、 $0/100$ であり全面にわたって銅が剥離した。

#### 【0031】実施例2-5

(2層または3層ポリイミドフィルムの作製) 表面改質非晶性ポリイミド用のポリアミック酸溶液の塗布厚みを変えた(実施例2-5)が、両面に塗布した(実施例

6)他は実施例1と同様に実施して、表面改質ポリイミド層の厚みが $0.2\mu\text{m}$ (実施例2)、 $0.4\mu\text{m}$ (実施例3)、 $0.55\mu\text{m}$ (実施例4)、各 $0.3\mu\text{m}$ (両面)(実施例5)で、表面が均一で透明性も良好な2-3層ポリイミドフィルムを得た。この2-3層ポリイミドフィルムは、ベ-スのポリイミドフィルムの特長である低線膨張係数、高弾性率、高強度を保持したままで表面接着性が次に示すように改良されている。

【0032】この2-3層ポリイミドフィルムを使用した他は実施例1と同様にして、接着剤を用いた電解銅箔ラミネートフィルム、およびスパッタ法による銅張りフィルムを作製し、良好な結果を得た。この接着剤を用いた電解銅箔ラミネートフィルムのピール強度(T剥離、 $25^\circ\text{C}$ )は、いずれも $2.0-2.3\text{kgf}/\text{cm}$ であり、スパッタ法による銅張りフィルムの水煮沸1時間後のクロスカット剥離評価は $100/100$ であり剥離は全く認められなかった。

#### 【0033】比較例2

表面改質ポリイミド用のポリアミック酸溶液として、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物/1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンの3重量%ポリアミック酸溶液を使用した他は実施例1と同様にして、表面が不均一で透明性が良くない2層ポリイミドフィルムが得られた。

#### 【0034】

【発明の効果】すなわち、この発明の接着性の改良されたポリイミドフィルムは、芳香族ポリイミドフィルムの特性を保持したままで、接着性、スパッタリング性や金属蒸着性が良好である。

【0035】また、この発明の方法によれば、簡単な操作でしかもベ-スの芳香族ポリイミドフィルムの特性を保持したまま、接着性、スパッタリング性や金属蒸着性が良好なポリイミドフィルムを得ることができる。

【0036】また、この発明の積層体は、ベ-スのポリイミドフィルムと金属層とが大きな接着強度で積層されている。

## フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AB01B AB17C AB33B AK49A  
AK49D AK49E AK49G AK50D  
AK50E AK53G BA04 BA05  
BA07 BA10C BA10D CB00  
EH56B EH71B GB41 JA02  
JB16G JJ03G JK01 JK06  
JL11  
4J043 PA02 PA19 CB15 CE26 CB31  
FA06 FA35 SA06 SB01 TA22  
TB01 UA121 UA131 UA132  
LB121 LB402 VA011 VA012  
VA021 VA022 VA041 VA062  
VA102 XB20 YA07 ZA02  
ZA23 ZB01 ZB11